

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-002639

(43)Date of publication of application : 07.01.1992

(51)Int.Cl.

C04B 22/14

C04B 22/06

C04B 28/02

// C04B 24/06

(21)Application number : 02-101763

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.04.1990

(72)Inventor : MIHARA TOSHIO  
TAKAHASHI AKIO  
WATANABE YOSHIO

(54) CEMENT ADMXTURE AND CEMENT COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title admixture capable of imparting mortar or concrete with excellent dimensional stability by mixing calcium fluoraluminate, an inorganic sulfate and silica fume.

CONSTITUTION: The objective admixture can be obtained by mixing (A) calcium fluoraluminate of the formula  $[x/y/z=1:(0.65-1.5):(0.01-0.32)]$ , (B) an inorganic sulfate (e.g. anhydrous gypsum II) and (C) silica fume.

The component A can be prepared by mixing a calcareous material, alumina material and another material predominant in fluoride so as to give a composition of the formula followed by calcination. By using cement formulated with the present admixture, excellent mortar or concrete can be produced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

MAY. 18. 2005 2:19PM

+1-212-319-5101 customer 01933

NO. 5793 P. 13

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑩ 公開特許公報(A) 平4-2639

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月7日

C 04 B 22/14  
22/06  
22/14  
28/02  
// C 04 B 24/06A 2102-4G  
A 2102-4G  
C 2102-4G  
2102-4G  
A 2102-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 セメント混和材及びセメント組成物

⑮ 特 願 平2-101763

⑯ 出 願 平2(1990)4月19日

⑰ 発 明 者 三 原 敏 夫 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青梅工場内

⑰ 発 明 者 高 橋 秋 男 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青梅工場内

⑰ 発 明 者 渡 辺 親 雄 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青梅工場内

⑱ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セメント混和材及びセメント組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩及びシリカヒュームを主成分とするセメント混和材。

(2) セメントと請求項1記載のセメント混和材を主成分とするセメント組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、土木・建築分野において主として使用される、モルタル又はコンクリートのセメント混和材及びそれを用いたセメント組成物に関する。

(従来の技術と課題)

セメントはセラミックスの範疇に属する一材料であるが、水硬性という大きな特徴を有し、常温で簡単に種々の形状に成形することが可能で、しかも安価であるため、土木・建築分野において広範に使用されている。

しかしながら、セメントを使用した場合、収縮ひび割れが発生する場合があります、実用上の課題となっている。

また、セメントの寸法変化に対処するため、種々の収縮低減剤の使用が試みられた(特開昭59-21557号公報)。

しかしながら、それらには有関係のものであり、その効果は十分でないという課題があった。

本発明者は係る現状に鑑み種々検討した結果、特定の組成物が、モルタル又はコンクリートの寸法安定化などに優れた効果を有することを知見し、本発明を完成するに至った。

(課題を解決するための手段)

即ち、本発明は、カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩及びシリカヒュームを主成分とするセメント混和材であり、セメントと該セメント混和材を主成分とするセメント組成物である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係るカルシウムフロロアルミネートは、 $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{CaF}_2$  (但し、 $x/y/z \approx 1/0.65 \sim 1.5/$

## 特開平 4-2639 (2)

0.01~0.32のモル比)と示されるものである。

カルシウムフロロアルミネートは、石灰質原料、アルミナ質原料及びフッ化物を主成分とする原料を、焼成物中の $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaF}_2$ のモル比が、 $\text{CaO}$ を1とすると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が0.65~1.5、 $\text{CaF}_2$ が0.01~0.32となるような割合に混合し、例えば、1,000℃以上で焼成することにより得られる。実用的には、さらに、粉碎したり、分級したりして、適当な粉末度、例えば、ブレン1,000~8,000 $\mu\text{m/g}$ にすることが好ましい。

前記の $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CaF}_2$ のモル比は、前記の範囲であることが必要であり、前記範囲外の比率では、寸法変化が大きくなる恐れがある。

焼成温度や焼成時間などの焼成条件に特に制限はなく、焼成装置についても既存のものでよく、例えば、電気炉又はロークリーキルンが使用可能である。

焼成物の冷却方法についても、特に制限はなく、例えば、水や高圧空気などによる急冷や、放置による徐冷などを用いることも可能である。

からはずれた場合は、本発明の目的の一つであるモルタル又はコンクリートの寸法安定性が不十分となる傾向がある。

本発明に係るシリカヒュームとは、シリカフラワー、シリカダスト又はマイクロシリカ等とも呼ばれるもので、鋼を製造する際の脱酸剤や脱硫剤、あるいは、鋼に合金元素を加えるために用いられるフェロシリコン等のフェロアロイや各種材料の原料ともなる金属シリコンの製造時に副生する、いわゆる産業副産物である。

金属シリコンやフェロシリコンは、原料としてのけい石又は高純度の石英、鉄くず及び還元剤としてのカーボン又は石炭等を、電気炉で2,000℃に近い高温まで上昇させて製造されるが、この際発生する中間生成物としての $\text{SiO}_2$ がガス化して一部が空中に飛散し、排気ダクトの中で酸化され、 $\text{SiO}_2$ として集塵機で回収される。そのため、 $\text{SiO}_2$ を主成分とする超微粒子で球形のものが得られる。これがシリカヒュームである。

シリカヒュームの化学成分は、使用する原料、

得られる焼成物の形態も特に制限はなく、結晶質又は非晶質、さらには、それらの共存物、例えば、混晶のいずれであってもよい。また、その生成過程で混入される他成分や不純物の存在も特に制限されるものではない。特に、工業的プロセスにおいては、工業原料から他成分として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 及び $\text{SO}_3$ 等の混入や、その他不可避不純物の混入が予想されるが、通常、これらの混入量は20重量%未満であって、本発明の寸法安定剤の特性を損なうことはない。

本発明に係る無機硫酸塩とは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫酸塩をいい、例えば、無水、半水並びに二水の硫酸カルシウムの使用が好ましく、その中でもⅡ型無水セッコウのような難溶性又は不溶性のものが特に好ましい。

無機硫酸塩の粉末度は、ブレン2,000 $\mu\text{m/g}$ 以上が好ましく、3,000~8,000 $\mu\text{m/g}$ がより好ましい。

無機硫酸塩の使用量は、カルシウムフロロアルミネート100重量部に対し、50~300重量部が好ましく、100~200重量部がより好ましい。前記範囲

製造方法また主製品の種類等により変動するが、主成分は非晶質の $\text{SiO}_2$ であり、 $\text{SiO}_2$ 分が80%以上が好ましく、87%以上がより好ましい。

また、シリカヒュームの物理的性質は、通常、比重は2.1~2.2程度、かさ密度は250~380 $\text{kg/m}^3$ 程度、粉末度は15,000~25,000 $\mu\text{m/kg}$ 程度、平均粒径は0.1~0.2 $\mu\text{m}$ 程度(粉体工学金誌 Vol 26 No 7・89 p32)であり、本発明では、これらの数値から大きくはずれるもの以外は全て使用可能である。

シリカヒュームの使用量は、カルシウムフロロアルミネート100重量部に対して、20~500重量部が好ましい。この範囲からはずれると、本発明の目的であるモルタル又はコンクリートの寸法安定性が不十分となる傾向がある。

本発明で使用するセメントは、通常使用されている普通、早強及び超早強等の各種ポルトランドセメントや、それらに高炉スラグ、フライアッシュ又はシリカを混合した各種混合セメント、あるいは、ポルトランドセメントに膨脹剤を混合した膨脹セメントや、アルミナセメントなどの特殊セ

## 特開平 4-2639 (3)

メント等である。

セメントの使用量は、カルシウムフロロアルミネート100重量部に対して、100～5,000重量部が好ましく、この範囲外では本発明の目的が達成できなくなる恐れがある。

また、本発明で使用する骨材は、特に制限されるものではなく、通常の骨材、例えば、けい砂、天然砂及び砂利等が使用可能である。

本発明では、凝結調節剤やその他の各種添加剤を使用することが可能である。

本発明で使用する凝結調節剤としては、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、コハク酸及びマレイン酸等の有機酸やそれらの塩類、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ、リン酸類やそれらの塩類、ホウ酸、ホウ酸アルカリ、ケイフッ化物、でん粉、糖及びアルコール類等やそれらの水和物が挙げられるが、中でも有機酸の使用が好ましい。特に、炭酸アルカリと有機酸の併用は最も好ましい。

凝結調節剤の使用量は、適当なオープンタイム

(作業時間)を得る面から、カルシウムフロロアルミネート100重量部に対して、0.1～30重量部程度が好ましい。

ここでいう、各種の添加剤としては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維及び鋼繊維等の繊維質、ポリマーエマルジョン、着色剤、AB剤、親水剤、AB減水剤、流動化剤、防錆剤、メチロセルロースなどの水中不分散性親和剤、増粘剤、保水剤、塩化カルシウムやケイ酸ソーダなどの防水剤、発泡剤、起泡剤、水酸化カルシウムなどのカルシウム塩及び防凍剤等が挙げられ、その中の一種又は二種以上を、本発明の目的を實質的に阻害しない量で併用することが可能である。

本発明のセメント混和材及びセメント組成物を製造する際に使用する混合装置としては、既存のいかなる攪拌装置も使用可能であり、例えば、傾斜ミキサー、オムニミキサー(千代田技研工業社製)、V型ミキサー、ヘンシェルミキサー及びナウターミキサー等が使用可能である。また混合は、各々の材料を施工時に混合してもよいし、予め一

部もしくは全部を混合しておいても差支えない。

また、本発明のセメント混和材及びセメント組成物の実際の施工方法については、従来のモルタル又はコンクリートの施工法を用いることが可能である。

## 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 実施例 1

石灰質原料として市販炭酸カルシウム、アルミナ質原料として市販アルミナ及びフッ化物として高純度のフッ化カルシウムを混合し、白金ルツボ中で電気炉を使用し、1,700℃、2時間の焼成条件で焼成後、水中に投入して急冷した。次に得られた焼成物を88μ以下に粉碎した。焼成物の分析結果を第1表に示す。

記号	組 成 (モル比)			備 考
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	
A	1	1	0.01	実施例
B	"	"	0.1	"
C	"	"	0.2	"
D	"	"	0.32	"
E	"	0.65	0.2	"
F	"	0.8	"	"
G	"	1.25	"	"
H	"	1.5	"	"
I	"	1	0	比較例

## 特開平4-2639(4)

次に、第1表の焼成物を用いて、第2表に示す配合のモルタルを調製し、長さ変化率をJIS A 1129に規定するダイヤルゲージ法によって測定して寸法安定性を評価した。ただし、養生条件は20℃、65%RHの気乾養生と水中養生であり、水中養生の場合は、1日後に脱型し、20℃の水中に浸漬した。また、W/Cは40%である。測定結果を第2表に併記する。

## (使用材料)

セメント : フンデスセメント社製普通ポルトランド

セメント

骨 材 : 新潟県姪川産川砂、比重2.5、FN2.62

無機結着剤 : J型無水セッコウ、ブレン5,900 $\text{cm}^3/\text{g}$ 

凝結調節剤 : グルコン酸ナトリウム、試薬

シリカヒューム : 日本窒化化学工業製、SiO<sub>2</sub>含有量

90%

第 2 表

実験 No.	焼成物	無機結 着剤	シリカ ヒューム	セメ ント	骨 材	凝結 調節 剤	寸 法 変 化 率 (×10 <sup>-4</sup> )						備 考
							気乾3	水中3	気乾7	水中7	気乾28	水中28	
1-1	A, 100	150	100	1,000	2,500	0	-1	1	-2	1	-2	1	実 施 例
1-2	B, "	"	"	"	"	"	3	1	3	1	3	1	
1-3	C, "	"	"	"	"	"	4	1	5	1	5	1	
1-4	D, "	"	"	"	"	"	6	2	6	3	6	3	
1-5	E, "	"	"	"	"	"	5	1	5	1	5	2	
1-6	F, "	"	"	"	"	"	4	1	4	1	3	1	
1-7	G, "	"	"	"	"	"	1	1	2	1	3	1	
1-8	H, "	"	"	"	"	"	5	1	0	3	3	3	
1-9	I, "	"	"	"	"	"	-10	-5	-15	-4	-17	-4	
1-10	F, 100	0	100	1,000	2,500	0	-7	-4	-11	-7	-17	-12	比 較 例
1-11	"	50	"	"	"	"	2	2	2	2	2	2	
1-16	"	150	"	"	"	"	4	1	4	1	5	1	
1-12	"	300	"	"	"	"	7	1	7	1	7	1	
1-13	F, 100	150	0	1,000	2,500	0	1	12	2	13	2	15	比 較 例
1-14	"	"	20	"	"	"	-2	3	-3	3	-3	3	
1-16	"	"	100	"	"	"	-4	1	-4	1	-5	1	
1-15	"	"	300	"	"	"	-2	1	-4	2	-4	2	
1-16	"	"	500	"	"	"	-5	-4	-6	-3	-6	-3	
1-17	F, 100	150	100	100	300	10	1	0	2	0	2	1	実 施 例
1-18	"	"	"	500	1,500	"	2	0	3	1	3	1	
1-19	"	"	"	1,000	2,500	"	4	1	5	1	5	1	
1-20	"	"	"	2,000	4,500	"	5	1	4	1	3	1	
1-21	"	"	"	5,000	12,500	"	-4	-2	-6	-3	-7	-5	

材料の単位は(質量部)

気乾3、水中3、気乾7、水中7、気乾28及び水中28は各々の材料での気乾又は水中養生の数値

特開平 4-2639 (5)

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明のセメント混和材及びセメント組成物は、モルタル又はコンクリートの寸法安定性を付与するセメント混和材及びセメント組成物として特に有用である。

特許出願人 電気化学工業株式会社